

AUSLEGESCHRIFT 1 096 603

F 24193 IVb/39 c

ANMELDETAG: 17. OKTOBER 1957

BEKANNTMACHUNG
DER ANMELDUNG
UND AUSGABE DER
AUSLEGESCHRIFT:

5. JANUAR 1961

1

Die Umsetzung von langkettigen organischen Säuren oder deren amidierbaren Derivaten mit Di- oder Polyaminen zu den entsprechenden Amiden ist bekannt. Als Säuren werden sowohl reine Fettsäuren als auch Fettsäuregemische, z. B. Säurefraktionen, die aus Paraffinoxydaten durch Destillation unter vermindertem Druck erhalten werden, oder Wachssäuren, wie sie beispielsweise durch oxydative Bleichung von Montanwachs gewonnen werden, eingesetzt. Es wurde auch schon vorgeschlagen, Dicarbonsäuren und Gemische aus Fett- bzw. Wachssäuren und Dicarbonsäuren zu amidieren. Auch die Umsetzung von ungesättigten Fettsäuren oder Huminsäuren mit Amiden wurde bereits beschrieben. Amide aus niederen und mittleren Fettsäuren sind mäßig hart, besitzen hohe Fließ-Tropf-Punkte und zeigen noch grobkristalline Struktur. Mit zunehmender Kettenlänge steigen im allgemeinen Härte und Sprödigkeit.

Es wurde nun überraschenderweise gefunden, daß man technisch wertvolle Amidierungsprodukte, die als Genaußwachse geeignet sind, dadurch erhalten kann, daß man höhermolekulare Paraffinkohlenwasserstoffe mit Erstarrungspunkt über 60°C, insbesondere aber mit Erstarrungspunkt über 85°C in an sich bekannter Weise, vorzugsweise katalytisch, mit Luft oxydiert und diese rohen Luftoxydate dann mit Polyaminen, vorzugsweise Diaminen, umsetzt oder die rohen Luftoxydate vorher zusätzlich noch mit einer für die vollständige Überführung in Carbonsäuren unzureichenden Menge Chromschwefelsäure behandelt und die so erhältlichen Luftsäure-Oxydate in gleicher Weise amidiert.

Die katalytische Luftsäureoxydation des Paraffins erfolgt in bekannter Weise bei 130 bis 160°C. Es hat sich als vorteilhaft erwiesen, die Oxydation so weit zu führen, bis mindestens 80%, insbesondere über 90%, des Paraffins in sauerstoffhaltige Derivate umgewandelt sind. Es entstehen dabei Gemische aus Oxydationsprodukten der verschiedensten Oxydationsstufen. Beispielsweise hat ein Luftoxydat, das noch einen Restparaffingehalt von etwa 13,5% besitzt, Säurezahl 30, Verseifungszahl 70, Hydroxylzahl 22, Carbonylzahl 85.

Als Ausgangsmaterial für die Paraffinoxydate können Paraffine natürlicher oder synthetischer Herkunft dienen, beispielsweise gut raffinierte Erdölparaffine oder Kohlenwasserstoffgemische aus der katalytischen Kohlenoxydhydrierung, soweit sie einen Erstarrungspunkt über 60°C, insbesondere über 85°C, haben, oder Verschnitte derselben mit maximal etwa 40% niedermolekularem Polyäthylen.

Die Behandlung der Luftoxydate mit Chromschwefelsäure erfolgt im allgemeinen bei Temperaturen zwischen 90 und 140°C, und zwar mit einer solchen Menge, daß zusätzlich Carboxylgruppen gebildet werden, aber eine vollständige Überführung der sauerstoffhaltigen Paraffinderivate in Carbonsäuren vermieden wird. Es hat sich gezeigt, daß CrO₃-Mengen zwischen 50 und 90 Gewichts-

Verfahren zur Herstellung von Amidierungsprodukten roher Paraffinoxydate

Anmelder:

Farbwerke Hoechst Aktiengesellschaft
vormals Meister Lucius & Brüning,
Frankfurt/Main, Brüningstr. 45

Dr. Josef Kaupp, Dr. Oswald Metz
und Dr. Walter Brotz, Gersthofen über Augsburg,
sind als Erfinder genannt worden

2

prozent, bezogen auf das Luftoxydat, in der Regel ausreichend sind.

Die Umsetzung der Paraffinoxydate mit Polyaminen erfolgt in an sich bekannter Weise bei Temperaturen über 100°C. Als Aminkomponenten kommen sowohl aliphatische Diamine, wie beispielsweise Äthylendiamin, Hexamethyldiamin, als auch alicyclische, wie z. B. 4,4'-Diaminodicyclohexylmethan, oder aromatische, wie Benzidin, Tolidin, Dianisidin, 4,4'-Diaminodiphenylmethan, oder auch Hydrazin in Frage. Auch Polyamine, wie beispielsweise Dipropylentriamin, von denen im wesentlichen die beiden primären Aminogruppen umgesetzt werden, sind brauchbar. Ebenso können Diamine mit sekundären Aminogruppen, wie z. B. Piperazin, oder solche, die ein- oder beiderseitig am Stickstoff durch Alkyl- oder Arylreste monosubstituiert sind, z. B. N,N'-Diphenyl- oder Dicyclohexyläthylendiamin, umgesetzt werden.

Die erfindungsgemäßen Umsetzungsprodukte zeichnen sich im Vergleich zu den Amiden aus den einleitend erwähnten reinen Säuren oder Säuregemischen durch besonders hohe Schlagzähigkeit, Flexibilität, Biegefestigkeit und Elastizität aus. Die Tropfpunkte können je nach Auswahl der Ausgangsmaterialien in weiten Grenzen variiert werden. Die Produkte besitzen durchweg sehr geringe Ausdehnungskoeffizienten, sind sehr formbeständig und kleben praktisch nicht. Sie eignen sich deshalb vorzüglich für die Modellgießerei, für Verguß- und Tränkmassen, für Zwecke des Korrosionsschutzes von Metallen und als Trennwachse. Zum Teil kommen die Produkte für die angeführten Verwendungszwecke für sich allein, zum Teil im Gemisch mit anderen festen, in der Schmelze mit ihnen mischbaren Substanzen, wie beispielsweise Harzen oder Asphalten, in Frage.

Nachstehend werden einige Ausführungsbeispiele des Verfahrens beschrieben.

Beispiel 1

2 kg eines Paraffinoxydates mit Säurezahl 70, Verseifungszahl 183, Carbonylzahl 95, Hydroxylzahl 18, Fließpunkt/Tropfpunkt 78,7/79,0°C (nach Ubbelohde, DIN 1995) und 1,5% unverändertem Paraffin, hergestellt aus einem Syntheseparaffin vom Erstarrungspunkt 98°C (rotierendes Thermometer) durch katalytische Oxydation mit Luft, wurden innerhalb von 17 Stunden bei 140°C mit 444 g 4,4'-Diaminodicyclohexylmethan umgesetzt. Das braune Reaktionsprodukt hatte Säurezahl 24, Verseifungszahl 77, Fließpunkt/Tropfpunkt 83,0/84,0°C, eine Penetrometerhärte (nach DIN 1995, 100 g Belastung, 5 Sekunden, 25°C) von unter 1 und eine absolute Viskosität (gemessen im Rotationsviskosimeter) von 750 cP bei 120°C. Das sehr formbeständige, schlagzähe und nicht klebende Produkt hatte eine Ausdehnung von 6,1% bei 70°C und von 8,0% bei 80°C, jeweils bezogen auf das Volumen bei 20°C.

Zum Vergleich folgen die Kennzahlen eines Amidwachses aus Stearinsäure und 4,4'-Diaminodicyclohexylmethan:

Säurezahl 7,0; Fließpunkt/Tropfpunkt 172,5/173,0°C; Penetrometerhärte 3; spröde.

Beispiel 2

2 kg eines Paraffinoxydates mit Säurezahl 75, Verseifungszahl 190, Carbonylzahl 103, Hydroxylzahl 18,5, Fließpunkt/Tropfpunkt 78,2/78,5°C (nach Ubbelohde) und 1,2% Paraffin, hergestellt durch Luftoxydation eines Gemisches aus 90% Synthesehartparaffin vom Erstarrungspunkt 101°C und 10% niedermolekularem Polyäthylen vom Schmelzpunkt 115°C, wurden innerhalb 7 Stunden bei 140°C mit 147 g Äthylendiamin umgesetzt. Das braune, sehr schlagzähe, nicht klebende Reaktionsprodukt hatte Säurezahl 15, Verseifungszahl 86,5, Fließpunkt/Tropfpunkt 79,2/80,0°C, eine Penetrometerhärte von 6 und eine Viskosität von 895 cP bei 120°C. Seine Ausdehnungswerte betrugen für 70°C 6,8% und für 80°C 8,0%.

Vergleichsweise die Kennzahlen des Amidwachses aus Stearinsäure und Äthylendiamin:

Säurezahl 8,5; Fließpunkt/Tropfpunkt 140/140,5°C; Penetrometerhärte 3,5; Viskosität 9 cP bei 150°C; spröde.

Beispiel 3

4 kg eines paraffinfreien, gemäß Beispiel 1 hergestellten Paraffinoxydates mit Säurezahl 91,5; Verseifungszahl 233;

Carbonylzahl 118, Hydroxylzahl 7, Fließpunkt/Tropfpunkt 69,3/69,6°C (nach Ubbelohde) wurden mit 70% CrO₃ in Form von siedender Chromschwefelsäure (110 g CrO₃ je Liter) innerhalb 40 Minuten oxydiert, anschließend mit verdünnter Mineralsäure chromfrei, mit Wasser säurefrei gewaschen und im Vakuum entwässert.

2 kg dieses Luft-Chromsäure-Oxydates mit Säurezahl 138, Verseifungszahl 255, Carbonylzahl 118, Hydroxylzahl 2, Fließpunkt/Tropfpunkt 72,8/73,0°C wurden nun innerhalb von 8 Stunden bei 150°C mit 200 g Äthylendiamin umgesetzt. Das braune, flexible, zähe Reaktionsprodukt hatte Säurezahl 12, Verseifungszahl 63, Fließpunkt/Tropfpunkt 84,0/85,0°C, eine Penetrometerhärte von 3 und eine Viskosität von 830 cP bei 120°C.

Zum Vergleich die Kennzahlen eines Amidwachses aus einer Wachssäure, erhalten durch Chromsäureoxydation von Rohmontanwachs und Äthylendiamin:

Säurezahl 16,5; Verseifungszahl 41,5; Viskosität 57 cP bei 150°C, Fließpunkt/Tropfpunkt 131,0/131,2°C, Penetrometerhärte 1 bis 2; sehr spröde.

PATENTANSPRÜCHE:

1. Verfahren zur Herstellung von Amidierungsprodukten, die als Genaugußwaxse geeignet sind, durch Umsetzung von Polyaminen mit Paraffinoxydationsprodukten in an sich bekannter Weise bei Temperaturen von über 100°C, dadurch gekennzeichnet, daß man die Umsetzung mit rohen Paraffinoxydaten durchführt, die durch Oxydation von höhermolekularen Paraffinkohlenwasserstoffen mit Erstarrungspunkten von über 60°C mit Luft in bekannter Weise hergestellt worden sind, wobei mindestens 80%, besonders über 90%, der Ausgangsstoffe oxydiert worden sind, und gegebenenfalls die rohen Paraffinoxydate mit einer für die vollständige Überführung in Carbonsäuren unzureichenden Menge Chromschwefelsäure zusätzlich oxydiert worden sind.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Umsetzung mit rohen Paraffinoxydaten durchführt, die durch Oxydation von höhermolekularen, aus der katalytischen Kohlenoxydhydrierung stammenden Paraffinkohlenwasserstoffen hergestellt worden sind.

In Betracht gezogene Druckschriften:

Deutsche Patentschriften Nr. 805 718, 934 767;

französische Patentschrift Nr. 861 673;

britische Patentschriften Nr. 617 488, 668 867;

Chemisches Zentralblatt, 1950, II, S. 223; 1951, II, S. 2168.